

# 微波合成 $WC_x/MWCNTs$ 及其电催化性能研究

宁哲, 李卓, 宋华, 刘坤, 韩露, 王一雍, 李继东, 万兴元, 路金林

(辽宁科技大学 材料与冶金学院, 辽宁 鞍山 114051)

**摘要:** **目的** 制备多壁碳纳米管负载碳化钨的纳米复合材料 ( $WC_x/MWCNTs$ ), 探索微波加热温度对  $WC_x/MWCNTs$  合成的影响规律。**方法** 利用分子自组装技术与微波加热技术相结合, 以钨酸钠为 W 源, 制备了  $WC_x/MWCNTs$  纳米复合材料。采用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜技术 (TEM) 对不同条件下制得样品的物相组成、结构及微观形貌进行了表征; 采用循环伏安法在酸性环境下测试了  $WC_x/MWCNTs$  对氢和  $CH_3OH$  的电催化性能。**结果** 当微波加热温度为 1000 °C 时, 制备的  $WC_x/MWCNTs$  纳米复合材料由 WC、 $WC_2$  和 C 组成, 碳纳米管的多壁结构保留较好, 碳化钨颗粒均匀地分布在碳纳米管外表面, 粒径为 20~50 nm。循环伏安测试结果表明, 制备的  $WC_x/MWCNTs$  在酸性环境下对氢具有一定的催化作用, 但对甲醇没有明显的电催化作用。**结论** 通过控制合理的微波加热温度, 可制备出碳化钨粒径小、分布均匀、碳纳米管多壁结构完好的  $WC_x/MWCNTs$  纳米复合材料。制备的  $WC_x/MWCNTs$  在酸性环境下对氢具有一定的催化作用, 可作为催化剂载体来负载其他金属制备复合催化剂。

**关键词:** 碳化钨; 多壁碳纳米管; 自组装; 微波; 电催化; 燃料电池

**中图分类号:** TQ127.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0146-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.024

## Preparation of $WC_x/MWCNTs$ by Microwave and Its Electrocatalytic Property

NING Zhe, LI Zhuo, SONG Hua, LIU Kun, HAN Lu, WANG Yi-yong, LI Ji-dong,  
WAN Xing-yuan, LU Jin-lin

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore law of influence of microwave heating temperature on synthesis of  $WC_x/MWCNTs$  by preparing tungsten carbide ( $WC_x$ ) nanoparticles supported on multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). The  $WC_x/MWCNTs$  nanocomposites were prepared with sodium tungstate as W source by combining molecular self-assembly technique and microwave heating technology. Phase composition, structure and morphology of the samples prepared under different conditions were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and transmission electron microscopy (TEM); electrochemical properties of

收稿日期: 2016-12-20; 修订日期: 2017-02-17

**Received:** 2016-12-20; **Revised:** 2017-02-17

**基金项目:** 国家自然科学基金 (51504133, 51374126); 辽宁省教育厅项目 (L2015259, 2016TSPY02); 辽宁科技大学研究生教育创新计划项目 (2014YJSCX05, LKDYC201604); 辽宁科技大学优秀人才培养项目 (2015RC05, 601009751)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51504133, 51374126), Project of Education Department of Liaoning Province (L2015259, 2016TSPY02), University of Science and Technology Liaoning Graduate Education Innovation Project (2014YJSCX05, LKDYC201604), University of Science and Technology Liaoning Excellent Talents Incubation Program (2015RC05, 601009751)

**作者简介:** 宁哲 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为稀有金属及过渡金属催化剂。

**Biography:** NING Zhe (1986—), Male, Ph.D., Lecturer, Research focus: rare metal and transition metal catalysts.

**通讯作者:** 路金林 (1977—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为新能源材料与电化学。

**Corresponding author:** LU Jin-lin (1977—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: new energy materials and electrochemistry.

WC<sub>x</sub>/MWCNTs to hydrogen and methyl alcohol were tested in acidic environment by cyclic voltammetry method. WC<sub>x</sub>/MWCNTs nanocomposites prepared at the microwave heating temperature of 1000 °C were composed of WC, WC<sub>2</sub> and C phases. The multiwalled structures of carbon nanotubes were well preserved and the WC particles were evenly distributed on external surface of carbon nano tubes. Particle size of the carbon nanotubes was 20~50 nm. The cyclic voltammetry test results indicated that the prepared WC<sub>x</sub>/MWCNTs had a certain catalytic effect on hydrogen under acidic conditions, but it had no obvious electrocatalytic effect on methanol. WC<sub>x</sub>/MWCNTs nanocomposites with small particle size, uniform distribution and complete multiwalled structures of carbon nanotubes can be prepared by controlling the microwave heating temperature. The prepared WC<sub>x</sub>/MWCNTs nanocomposites have certain catalytic action on hydrogen under acidic conditions and can load other metals to prepare composite catalyst.

**KEY WORDS:** tungsten carbide; multiwalled carbon nanotube; self-assembly; microwave; electrocatalysis; fuel cells

全球能源需求日益增长带来的化石能源枯竭和环境污染等问题, 迫使人类加快了新能源技术的研究与开发。燃料电池作为一种绿色的能源技术, 对解决目前面临的能源和环境双重问题具有重要意义。在我国的科技发展规划中, 燃料电池技术被列为重要的发展方向之一。近年来, 燃料电池技术迅速发展, 在移动式电源、固定式电源和军事电源等方面已有比较成熟稳定的应用, 但因其生产成本过高, 导致无法实现大规模的产业化应用。

作为燃料电池中关键材料之一, 催化剂的成本约占到燃料电池成本的 1/3 左右。目前, 燃料电池中使用最多的催化剂仍是金属铂 (Pt), 而 Pt 储量少, 价格昂贵, 且 Pt 催化剂抗 CO 中毒能力差。因此, 研究与开发活性高、成本低、抗 CO 中毒能力强的非贵金属催化剂来替代 Pt 催化剂的工作就显得尤为重要<sup>[1]</sup>。

碳化钨 (WC) 具有与 Pt 相似的电子结构, 对氧分子、一氧化碳、氢和质子都有较强的吸附能力, 可作为加脱氢、氧化、酯化以及电催化领域的催化剂, 自发现之初就得到极大关注<sup>[2,3]</sup>。由于具有良好的导电性, WC 可作为电极直接用于甲醇燃料电池和质子交换膜燃料电池等低温燃料电池中。与 Pt 催化剂相比, WC 对甲醇的电氧化、催化活性较低, 直接作为电催化剂使用的效果较差<sup>[4-6]</sup>。但 WC 表现出良好的抗 CO 中毒能力, 且在酸、碱溶液中均有良好的稳定性, 与其他金属形成复合催化剂, 可提高催化剂的稳定性和抗 CO 中毒能力<sup>[7-11]</sup>。利用 WC 作为催化剂载体, 负载其他金属制备复合催化剂, 有望替代贵金属催化剂应用于电化学催化和燃料电池等领域。

为了获得助催化性能良好的 WC, 研究者们通过改变合成条件和催化剂载体合成了多种不同结构的 WC 纳米粒子, 如 WC 纳米颗粒<sup>[12]</sup>、针状纳米 WC<sup>[13]</sup>、中空微球状 WC<sup>[14, 15]</sup>、六角形 WC 颗粒<sup>[16]</sup>、纳米棒 WC 薄膜<sup>[17]</sup>、多孔碳负载 WC<sup>[18, 19]</sup>、碳纳米管负载 WC<sup>[8, 9]</sup>和石墨烯负载 WC<sup>[20]</sup>等。碳纳米管负载 WC (WC/CNTs) 可以利用 CNTs 优越的电学性能、较大

的比表面积和良好的稳定性等特点, 用于质子交换膜燃料电池, 受到了许多研究者的注意。然而, 目前 WC/CNTs 的制备过程大多采用高温固相焙烧法, 以钨盐或钨的氧化物为钨源, 以 CNTs 为载体, 通过高温碳化, 使 CNTs 表面负载 WC 颗粒。该制备过程比较复杂且产物不易控制, WC 颗粒极易在加热环节中发生团聚, 难以获得粒径和形状均匀分布的 WC 纳米粒子, 从而导致 WC/CNTs 的助催化作用仍然较低<sup>[21-23]</sup>。微波加热技术是通过被加热体内部偶极分子高频往复运动而使被加热物料升温, 无需任何热传导过程, 物料内外部同时加热, 具有升温速率快且均匀、无温度梯度、无热惯性等优点。微波加热技术可以有效防止纳米颗粒发生团聚长大, 获得粒径和形状均匀的纳米粒子, 近年来广泛应用于纳米材料制备领域<sup>[24-26]</sup>。

本文利用分子自组装技术使可溶于水的钨源与多壁碳纳米管 (MWCNTs) 形成稳定的前驱体, 然后利用微波加热技术制备了 WC<sub>x</sub>/MWCNTs 纳米复合材料, 对所得样品的物相组成和微观形貌进行了表征和分析, 并在酸性环境下表征了其对于甲醇的电催化性能, 确定了微波合成 WC<sub>x</sub>/MWCNTs 纳米复合材料的最佳工艺参数。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 试剂

实验所使用的 MWCNTs 购于南京先丰材料有限公司, 直径为 20~30 nm, 长度为 10~30 μm, 纯度 > 95%。钨酸钠 (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) 和邻苯二甲酸二乙二醇二丙烯酸酯 (PDDA) 购于 Sigma-Aldrich 公司。实验中所使用的试剂均为分析纯, 所用水均为去离子水 (≥18.0 MΩ·cm)。

### 1.2 样品制备

量取 100 mg MWCNTs 加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> (体积浓度比为 1:1) 混合溶液中超声波震荡 2 h 进行氧化

预处理,将得到的悬浊液进行过滤、洗涤。将酸处理过的 MWCNTs 放入 100 mL 去离子水中,超声震荡 30 min,再向溶液中加入 2 mL 质量分数为 5% 的聚合物 PDDA,超声震荡 30 min 后过滤,洗涤。再向其中加入 10 mg  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,搅拌 30 min,再过滤、洗涤。然后,在 80 °C 下烘干 2 h。最后,在  $\text{N}_2$  保护气氛中,用微波加热至设定温度,保温 30 min,冷却至室温,即可制得  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料。

### 1.3 测试与表征

#### 1.3.1 XRD 表征

样品的 X-ray 衍射图 (XRD) 由日本岛津 Shimadzu 公司的 XD-D1 型 X 射线衍射仪测得,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,步长  $0.04^\circ$ ,扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ ,扫描范围  $2\theta$  为  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

#### 1.3.2 微观形貌表征

通过 Hitachi 600 型透射电子显微镜 (TEM) 观察实验样品的微观形貌。将样品粉末溶于无水乙醇中,经超声分散 30 min,所得混合液滴加到载有碳膜的铜网上,然后送入样品室进行观察。

#### 1.3.3 电化学性能测试

称取 10 mg  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$ ,加入 2 mL 分散剂

(Nafion 质量分数为 0.5% 的异丙醇溶液),超声 30 min,制得  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$  催化剂分散液;然后用微升移液器取 10  $\mu\text{L}$  催化剂分散液滴到电极上烘干,最后在电极表面滴一滴 0.5% Nafion 溶液,在 80 °C 下干燥 10 min 待用。

电化学测试使用瑞士万通 AUTOLAB PGST-AT302N 型电化学工作站。参比电极为饱和甘汞电极 (SCE),实验测试在室温下进行,文中所给电极电位值均相对于 SCE,峰电流值已扣除背景电流。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料制备过程原理示意图。如图 1 所示,经过酸预处理后,碳纳米管表面呈负电性,主要为羟基、羧基和羰基等活性基团,这些基团能大大增强 MWCNTs 的吸附点。PDDA 溶于水溶液后显正电性,通过静电吸引作用, PDDA 会与酸处理后的 MWCNTs 发生分子自组装作用,吸附在碳纳米管表面。 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  在水溶液中溶解后形成的  $\text{WO}_4^{2-}$  显负电性,会与吸附在碳纳米管表面的 PDDA 发生自组装,形成图 1 中第三部分所示的结构,最终在微波快速加热作用下,形成  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料。

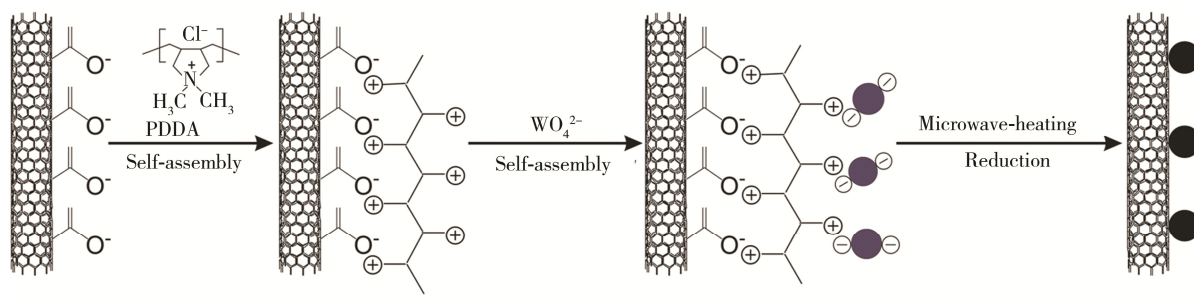


图 1  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$  合成原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the synthesis of  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$

图 2 为不同微波加热温度下制得的  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$  纳米复合材料的 XRD 图谱。由图 2 可知,不同微波加热温度下制备的样品在  $2\theta$  为  $26^\circ$  附近均出现了六方石墨 (002) 晶面的衍射峰,说明所制备样品中的 MWCNTs 仍保持碳纳米管的六方结构。当微波加热温度为 900 °C 时,样品中存在碳氧化钨 ( $\text{W}_2(\text{C},\text{O})$ ) 与  $\text{W}_2\text{C}$  的特征峰。当微波加热温度为 1000 °C 时,样品中  $\text{W}_2(\text{C},\text{O})$  的特征峰变强,同时出现了 WC 的特征峰。当微波加热温度为 1100 °C 时,可以同时观察到  $\text{W}_2(\text{C},\text{O})$ 、 $\text{W}_2\text{C}$  和 WC 的衍射峰,但和加热温度为 900 °C 时相比,C 和  $\text{W}_2(\text{C},\text{O})$  相衍射峰强度减弱。这表明在微波加热过程中,碳化步骤为:钨酸根  $\rightarrow \text{W}_2(\text{C},\text{O}) \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$ 。当碳化温度较低时,不能生成 WC。因此,提高微波加热温度,有利于碳化

反应的进行,有助于 WC 的生成。

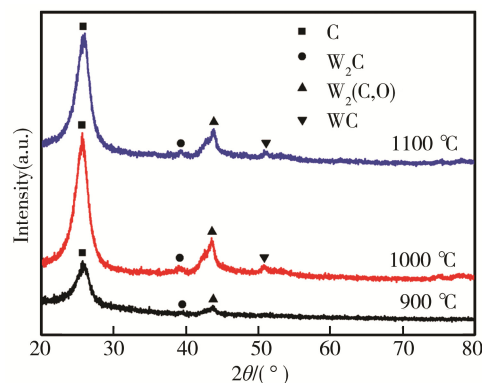


图 2 不同温度制备  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$  的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of  $\text{WC}_x/\text{MWCNTs}$  nanocomposites synthesized at different temperatures

## 2.2 结构与形貌分析

图 3 为不同温度下制备的  $WC_x/MWCNTs$  纳米复合材料的 TEM 照片,灰色管状物为 MWCNTs,黑色球状物为  $WC_x$  颗粒。由图 3a 可见,实验使用的 MWCNTs 呈细管状,管状结构连续完好,但有一定的团聚现象。当微波加热温度为 900 °C 时(见图 3b), $WC_x/MWCNTs$  纳米复合材料中的 MWCNTs 管状结构保留完好,在 MWCNTs 表面负载上了少量的球形  $WC_x$  颗粒,粒径分布范围约为 20~40 nm。当提高微

波加热温度至 1000 °C 时(见图 3c),MWCNTs 仍保持完好的管状结构,表面负载的  $WC_x$  颗粒显著增多,且均匀地分布在碳纳米管表面,颗粒粒径仍保持在约为 20~40 nm。当微波加热温度升至 1100 °C 时(见图 3d),MWCNTs 表面负载的  $WC_x$  颗粒出现团聚现象,个别颗粒长大较为明显,粒径分布不均,较大的  $WC_x$  颗粒粒径已接近 60 nm。而且,MWCNTs 管径明显变小,部分碳纳米管的管壁受到破坏,结构变得不完整。因此,为了较好地保持 MWCNTs 原有的多壁管状结构,同时获得粒径小、形状均匀分布的 WC 纳米粒子,微波加热温度应设在 1100 °C 以下。

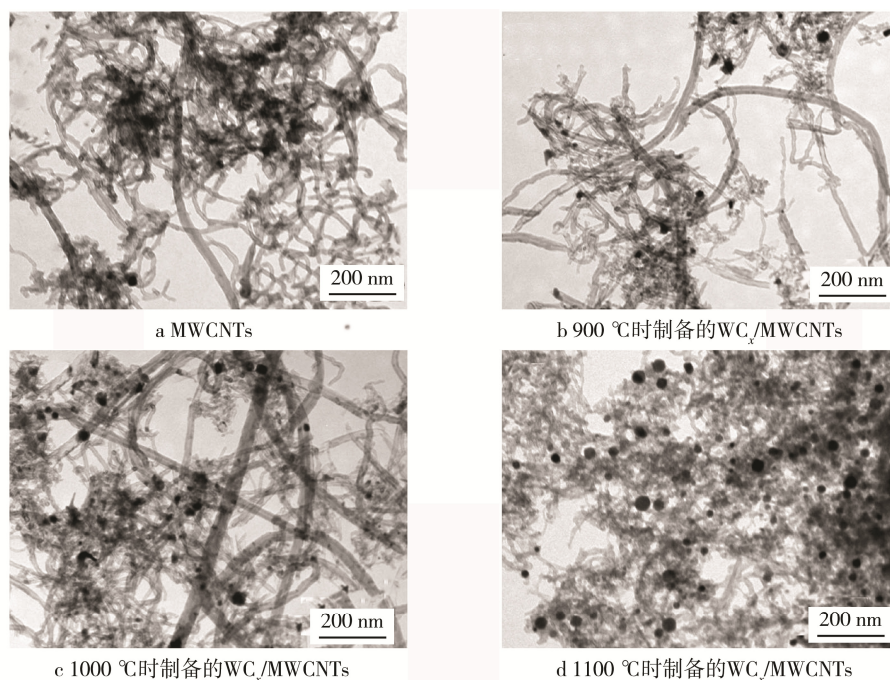


图 3 MWCNTs 和  $WC_x/MWCNTs$  纳米复合材料的 TEM 图

Fig.3 TEM images of different samples: a) MWCNTs, b)  $WC_x/MWCNTs$  synthesized at 900 °C, c)  $WC_x/MWCNTs$  synthesized at 1000 °C and d)  $WC_x/MWCNTs$  synthesized at 1100 °C

## 2.3 电催化性能分析

图 4 为不同温度下制备的  $WC_x/MWCNTs$  在 0.5 mol/L 的  $H_2SO_4$  溶液中的循环伏安曲线,扫描速率为 50 mV/s。由图可见,尽管峰强较弱,但三个样品均在 0.45 V 处出现了一个氧化峰。在回扫过程中,均在 0.35 V 处出现了一个还原峰。说明氢在  $WC_x/MWCNTs$  表面的吸附和脱附反应是一个可逆过程。而且,随着微波加热温度的提高,所得样品对氢吸脱附的峰强增强。这是由于加热温度的提高利于氧化钨碳化,所制备的  $WC_x/MWCNTs$  纳米复合材料中  $WC_x$  的含量增加,进而提高了复合材料对氢的吸脱附能力。

图 5 为不同温度下制备的  $WC_x/MWCNTs$  在 1 mol/L  $CH_3OH$  和 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  混合溶液中的循环伏安曲线,扫描速率为 50 mV/s。由图可知,三个样品在该混合溶液中的循环伏安曲线和其在 0.5 mol/L

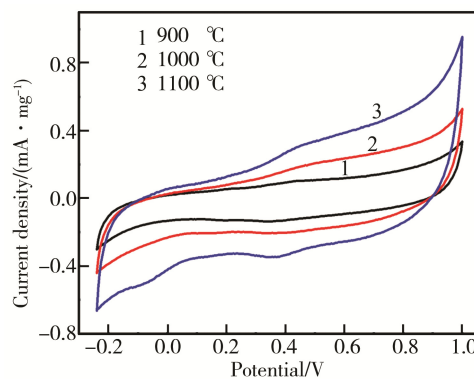


图 4 不同温度制备的  $WC_x/MWCNTs$  在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of  $WC_x/MWCNTs$  synthesized at different temperatures in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  solution



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的循环伏安曲线基本一致, 均出现一对氧化还原峰, 且峰的位置和峰高没有明显变化。通过重复实验和对比分析, 所有氧化峰和还原峰的峰高差异均在 5% 以内, 说明这种差异是属于实验误差, 而不是来自于样品在有、无 CH<sub>3</sub>OH 存在时电催化性能的变化。因此可知, WC<sub>x</sub>/MWCNTs 纳米复合材料在酸性环境下对 CH<sub>3</sub>OH 没有明显的电催化作用。

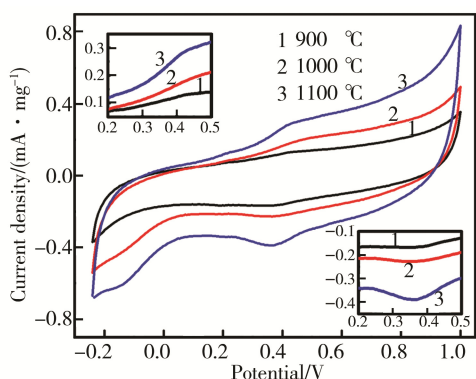


图 5 不同温度制备 WC<sub>x</sub>/MWCNTs 在 1 mol/L CH<sub>3</sub>OH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammograms of WC<sub>x</sub>/MWCNTs synthesized at different temperatures in 1 mol/L CH<sub>3</sub>OH + 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

### 3 结论

1) 采用分子自组装和微波加热技术相结合成功制备了 WC<sub>x</sub>/MWCNTs 纳米复合材料, 在酸性环境下对氢具有电催化活性, 但对 CH<sub>3</sub>OH 没有明显的电催化作用。下一步工作将研究其作为金属催化剂载体以及其在碱性环境下对 CH<sub>3</sub>OH 氧化反应的电催化作用。

2) 当微波加热温度为 1000 °C 时, 形成了较好的 WC<sub>x</sub> 相, 颗粒粒径为 20~40 nm, 且分布均匀, 同时碳纳米管的管状结构得到了较好的保留。

#### 参考文献:

- [1] 郑锐萍, 廖世军. 碳材料的掺杂改性及其用于燃料电池催化剂的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 34—38.  
ZHENG Rui-ping, LIAO Shi-jun. Research Progresses on the Doping Modification of Carbon Materials and Their Application as Catalysts in Fuel Cell[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 34—38.
- [2] BINDER H, KOHLING A, KUHN W, et al. Tungsten Carbide Electrodes for Fuel Cells with Acid Electrolyte [J]. Nature, 1969, 224(5226): 1299—1300.
- [3] LEVY R B, BOUDART M. Platinum-like Behavior of Tungsten Carbide in Surface Catalysis[J]. Science, 1973, 181(4099): 547—549.
- [4] MCINTYRE D R, BURSTEIN G T, VOSSEN A. Effect of Carbon Monoxide on the Electrooxidation of Hydrogen by Tungsten Carbide[J]. Journal of Power Sources, 2002, 107(1): 67—73.
- [5] MICHAEL B Z, JINGGUANG G C. Surface Science and Electrochemical Studies of WC and W<sub>2</sub>C PVD Films as Potential Electrocatalysts[J]. Catalysis Today, 2005, 99 (3): 299—307.
- [6] 刘双任, 陈金伟, 朱雪婧, 等. PtPb/C 催化剂的制备及其对甲酸电氧化的催化性能[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 44—48.  
LIU Shuang-ren, CHEN Jin-wei, ZHU Xue-jing, et al. Preparation of PtPb/C Catalyst and Its Electro-oxidation Catalytic Performance for Formic Acid[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 44—48.
- [7] ELEZOVIC N R, BABIC B M, ERCIUS P, et al. Synthesis and Characterization Pt Nanocatalysts on Tungsten Based Supports for Oxygen Reduction Reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125(3): 390—397.
- [8] ZHAO Z, FANG X, LI Y, et al. The Origin of the High Performance of Tungsten Carbides/Carbon Nanotubes Supported Pt Catalysts for Methanol Electrooxidation[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(2): 290—293.
- [9] HU F, CUI G, WEI Z, et al. Improved Kinetics of Ethanol Oxidation on Pd Catalysts Supported on Tungsten Carbides/Carbon Nanotubes[J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(9): 1303—1306.
- [10] YOSHINORI H, NORIKO M, HAJIME M, et al. New Synthesis of Tungsten Carbide Particles and the Synergistic Effect with Pt Metal as a Hydrogen Oxidation Catalyst for Fuel Cell Applications[J]. Applied Catalysis A, 2007, 332(2): 289—296.
- [11] ZHOU Y, HU X C, LIU X H, et al. Core-shell Hierarchical WO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Microspheres as an Electrocatalyst Support for Methanol Electrooxidation[J]. Chemical Communication, 2015, 51: 15297—15299.
- [12] GAO L, KEAR B H. Synthesis of Nanophase WC Powder by a Displacement Reaction Process[J]. Nanostructured Materials, 1997, 9 (1—8): 205—208.
- [13] TAKAYUKI A, SEIJI A, YOSHIKAZU N. Growth of Tungsten Carbide Nano-needle and Its Application as a Scanning Tunnelling Microscope Tip[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998, 31(14): 49—51.
- [14] YAN Z, LI F, XIE J, et al. Hollow Tungsten Carbide/Carbon Sphere Promoted Pt Electrocatalyst for Efficient Methanol Oxidation[J]. RSC Advances, 2014, 5(9): 6790—6796.
- [15] TANG C, WANG D, WU Z, et al. Tungsten Carbide Hollow Microspheres as Electrocatalyst and Platinum Sup-

- port for Hydrogen Evolution Reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(8): 3229—3237.
- [16] HU F P, SHEN P K. Ethanol Oxidation on Hexagonal Tungsten Carbide Single Nanocrystal-supported Pd Electrocatalyst[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(173): 877—881.
- [17] ZHENG H, MA C, WANG W, et al. Nanorod Tungsten Carbide Thin Film and Its Electrocatalytic Activity for Nitromethane Electroreduction[J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(6): 977—981.
- [18] LI G, MA C, TANG J, et al. Preparation of Tungsten Carbide Porous Sphere Core Wrapped by Porous Multiwall [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(4—5): 991—993.
- [19] LANG X, SHI M, JIANG Y, et al. Tungsten Carbide/Porous Carbon Core-Shell Nanocomposites as a Catalyst Support for Methanol Oxidation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(17): 13873—13880.
- [20] HAN S, YOUN D H, MIN H L, et al. Tungsten Carbide and CNT-Graphene-supported Pd Electrocatalyst Toward Electrooxidation of Hydrogen[J]. *Chem Cat Chem*, 2015, 7(9): 1483—1489.
- [21] RAHSEPAR M, PAKSHIR M, NIKOLAEV P, et al. Tungsten Carbide on Directly Grown Multiwalled Carbon Nanotube as a Co-catalyst for Methanol Oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 127(43): 265—272.
- [22] NIKOLIC V M, PEROVIC I M, GAVRILOV N M, et al. On the Tungsten Carbide Synthesis for PEM Fuel Cell Application: Problems, Challenges and Advantages[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(21): 11175—11185.
- [23] ESPOSITO D V, CHEN J G. Monolayer Platinum Supported on Tungsten Carbides as Low-cost Electrocatalysts: Opportunities and Limitations[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(10): 3900—3912.
- [24] LU J L, LI Z H, JIANG S P, et al. Nanostructured Tungsten Carbide/Carbon Composites Synthesized by a Microwave Heating Method as Supports of Platinum Catalysts for Methanol Oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 202(1): 56—62.
- [25] 吴爱华, 唐建成, 叶楠, 等. 微波碳化法制备纳米 WC 粉末及其机理[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2014, 19(6): 862—866.
- WU Ai-hua, TANG Jian-cheng, YE Nan, et al. Fabrication and Mechanism of WC Nano-powders Prepared by Microwave Carbonization[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2014, 19(6): 862—866.
- [26] ZENG J H, HAN M J, LU X Y, et al. Highly Ordered and Surfactant-free PtRu Bimetallic Nanocomposites Synthesized by Electrostatic Self Assembly for Methanol Oxidation Reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 431—438.